DIE BESTANDTEILE

DER

HAUHECHELWURZEL

(ONONIS SPINOSA).

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

ERNST HOFFMANN

AUS GROSSENHAIN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

DIE BESTANDTEILE

DER

HAUHECHELWURZEL

(ONONIS SPINOSA).

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

ERNST HOFFMANN

AUS GROSSENHAIN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Seinen lieben Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0108

Frühzeitig, schon im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung, fand die Hauhechelwurzel medizinische Verwendung. Sie wurde sowohl von den Aerzten, wie auch als Volksmittel, hauptsächlich als harntreibendes Mittel angewendet. Die bis jetzt vorliegenden chemischen Untersuchungen der Hauhechelwurzel haben Folgendes ergeben:

Zunächst ein Glykosid Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$, welches Reinsch[1]) entdeckte und von Hlasiwetz[2]) ausführlicher untersucht wurde.

Zur Darstellung kam das von Hlasiwetz angegebene Verfahren zur Anwendung. Die wässerige Abkochung der Wurzel wird mit neutralem Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder, das, dem getrockneten Niederschlag durch 3 bis 4 maliges Auskochen mit Weingeist entzogen, beim Verdunsten der Lösung in gelben Krümmel zurückbleibt und durch Umkrystallisieren aus mittels Tierkohle entfärbter weingeistiger Lösung rein erhalten wird. Das Ononin bildet mikroskopische, farblose vierseitige Prismen und Blättchen ohne Geruch und Geschmack, bei 235° unter geringer Zersetzung schmelzend und krystallinisch wieder erstarrend. Es löst sich nicht in kaltem und nur wenig in kochendem Wasser, daraus beim Erkalten krystallisierend. Starker Weingeist löst es erst nach längerem Kochen und Aether fast gar nicht (Hlasiwetz). Hlasiwetz gab die Formel $C_{62}H_{34}O_{27}$.

Die oben angeführte Formel ist von Limpricht aufgestellt und auch von Kraut in Gmelins Handbuch acceptiert worden.

---

[1]) Repert. Pharm. 76, 12.

[2]) Journ. pract. Chem. 65, 419.

Das Ononin wird in stärkerer Hitze zersetzt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit rotgelber, später kirschrot werdender Farbe gelöst, die auf Zusatz von Braunstein in Karminrot übergeht (Reinsch). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe unter Bildung von Oxalsäure (Hlasiwetz). Beim Kochen mit wässeriger Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glucose und Formonetin

$$C_{30}H_{34}O_{13} = C_{16}H_{12}O_6 + C_{24}H_{20}O_6 + H_2O$$

oder nach Hlasiwetz:

$$C_{62}H_{34}O_{27} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{50}H_{20}O_{13} + 2HO.$$

Dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem blassvioletten flockig-krystallinischen Brei, indem das Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$ ($C_{50}H_{20}O_{13}$ nach Hlasiwetz) sich krystallinisch ausscheidet. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus starkem Weingeist oder besser durch Auflösen in wässerigem Ammoniak, nicht ganz vollständiges Wiederausfällen mit Ammoniak (wobei der Farbstoff gelöst bleibt) und Krystallisieren aus Weingeist wird es rein erhalten. Es bildet kleine, geschmacklose, in Wasser und Aether unlösliche, in kochendem Weingeist gut sich lösende Krystalle, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön violett färben und beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder Baryt in Ononetin und Ameisensäure zerfallen:

$$C_{24}H_{20}O_6 + H_2O = C_{23}H_{22}O_6 + CH_2O_2$$

oder nach Hlasiwetz:

$$C_{50}H_{20}O_{13} + 4HO = C_{48}H_{22}O_{13} + C_2H_2O_4.$$

Wird das Ononin längere Zeit hindurch mit Barytwasser (oder wässerigem Kali) gekocht, so löst es sich mit gelber Farbe unter Zersetzung in Onospin und Ameisensäure:

$$C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$$

oder nach Hlasiwetz:

$$C_{62}H_{34}O_{27} + 2OH = C_{60}H_{34}O_{25} + C_2H_2O_4.$$

Um das Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$ ($C_{60}H_{34}O_{25}$ nach Hlasiwetz) rein zu erhalten, leitet man die abgekühlte, gelbe Flüssigkeit, die es als Onospin-Baryt in Lösung enthält, durch Kohlensäure,

wäscht den entstandenen, aus Onospin bestehenden Niederschlag mit etwas kaltem Wasser und kocht ihn dann noch feucht wiederholt mit Wasser aus. Die heiss filtrierten Auszüge scheiden beim Erkalten das Onospin krystallisiert aus. Die farblosen mikroskopischen Krystalle desselben trocknen zu einer glänzenden Masse zusammen. Es ist fast geschmacklos, schmilzt bei 162°, amorph wieder erstarrend und nun bitterlich adstringierenden Geschmack zeigend, löst sich in kochendem Wasser nach allen Verhältnissen, leicht auch in Weingeist, kaum in Aether. Auch von wässerigen Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst und daraus durch Säuren wieder abgeschieden. In höherer Temperatur wird es zerstört. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Ononetin und Glucose:

$$C_{29}H_{34}O_{12} = C_{23}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

oder nach Hlasiwetz:

$$C_{60}H_{34}O_{35} = C_{48}H_{12}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Ononetin $C_{23}H_{22}O_6$ ($C_{48}H_{12}O_{13}$ nach Hlasiwetz) scheidet sich dabei krystallinisch oder in allmälig erstarrenden Oeltropfen aus. Es bildet nach dem Umkrystallisieren farblose, strahlig vereinigte Prismen, die bei 120° schmelzen, krystallinisch wieder erstarren, sich nur in kochendem Wasser und warmem Aether, aber leicht in Weingeist lösen. Gegen wässerige Alkalien und Ammoniak verhält es sich wie Onospin. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft dunkel chromgrün und Säuren fällen nun daraus rote Harzflocken (Hlasiwetz).

Ausser dem Ononin enthält die trockene Wurzel von *Ononis spinosa* noch einen Glycyrrhizin äusserst ähnlichen Körper, den sein Entdecker Reinsch[1]) Ononid genannt hat. Hlasiwetz[2]), der ihn genauer untersuchte, erhielt ihn von der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_8$, indem er die wässerige Abkochung der Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure ausfällte, die ausgeschiedenen braunen Flocken mit kaltem Wasser wusch,

[1]) Repert. Pharm. 76, 27.
[2]) Wiener acad. Ber. 15, 165.

trocknete und so oft in absolutem Weingeist löste und die filtrierte Lösung verdunstete, bis der Rückstand sich völlig löslich darin zeigte.

Der so erhaltene Körper ist eine dunkelgelbe, amorphe spröde Masse, die anfangs bitter, hinterher anhaltend süss schmeckt, sauer reagiert und ausser in Wasser sich reichlich auch in Weingeist löst. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelsäure weiss gefällt, auch Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze erzeugen darin Niederschläge, Gerbsäure dagegen nicht (Reinsch). Da Hlasiwetz nach anderen Methoden den Körper von anderer Zusammensetzung erhielt, so ist derselbe vielleicht als ein erst beim Trocknen sich bildendes Umwandlungsprodukt, etwa von wirklichem Glycyrrhizin zu betrachten (Hlasiwetz).

Neben Ononin und Ononid findet sich nun noch in der Ononiswurzel ein krystallinischer Körper, welcher nach Hlasiwetz[1]) Onocerin genannt wird und die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ besitzt.

Zu seiner Darstellung wird die Hauhechelwurzel mit Weingeist ausgekocht und der Auszug durch Destillation und Verdunsten zum Syrup konzentriert. Nach einigen Tagen findet man alsdann Krystalle ausgeschieden, die man durch Pressen, Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist reinigt. Es sind kleine, äusserst zarte und dünne atlasglänzende Kryställchen ohne Geruch und Geschmack und von neutraler Reaktion. Sie schmelzen beim Erhitzen und erstarren krystallinisch wieder. Unlöslich in Wasser lösen sie sich gut in kochendem Weingeist und warmem Terpentinöl, wenig in Aether. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft verbreiten sie an Weihrauch erinnernden Geruch und verbrennen dann mit Flamme. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung fällt Metallsalze nicht (Hlasiwetz). Da die vorstehenden Arbeiten von Hlasiwetz über das Ononid und Onocerin sich nur auf Er-

[1]) Wiener acad. Ber. 15, 165.

wähnung einiger Reaktionen beschränken, so unternahm ich auf Vorschlag von meinem hochgeehrten Herrn Lehrer Professor Dr. Hilger eine genauere Untersuchung derselben.

Ononid.

Die Darstellung des Ononids nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren war infolge der nur sehr langsam stattfindenden Abscheidung desselben aus der Fällungsflüssigkeit sehr zeitraubend, ausserdem ergab sie nur geringe Ausbeute. Ich sah mich daher zunächst nach einem besseren Verfahren um, den Körper möglichst reichlich, rein und unzersetzt zu erhalten. Nach vielfachen Versuchen schienen mir folgende 2 Methoden am geeignetsten:

Erstens: 6 Kilo der fein zerschnittenen Hauhechelwurzel wurden wiederholt mit schwach alkoholischem Wasser bei einer nicht 100° C. übersteigenden Temperatur ausgezogen. Nach Absetzenlassen der Auszüge wurden sie filtriert, das Filtrat vorsichtig tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis auf weiterem Zusatz der letzteren kein Niederschlag mehr entstand. Es schied sich hierbei das Ononid in braunen Flocken ab; eine vollständige Abscheidung desselben konnte trotz vielfach in dieser Richtung hin angestellter Versuche nicht erzielt werden, stets blieb ein Teil des Ononids gemeinsam mit Eiweissstoffen in der Flüssigkeit suspendiert. Nach längerem Stehen backte der braune flockige Niederschlag zu einer etwas dunkler gefärbten zähen Masse zusammen; letztere wurde mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf Schwefelsäure zeigte. Es ist wesentlich, dass vor dem Trocknen des Ononids alle Schwefelsäure entfernt worden ist, da letztere bei erhöhter Temperatur zersetzend auf den Körper einwirkt. Nachdem nun das Ononid gut ausgewaschen worden war, wird es anfangs durch Pressen zwischen Fliesspapier, dann durch Ausbreiten auf Bisquitmasse, um Wärme zu vermeiden, getrocknet. Hierauf wird es so oft in absolutem Alkohol gelöst, bis der beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand sich völlig löslich darin zeigte.

Nach Verdampfen des Alkohols wurde das Ononid als eine glänzend braune, durchscheinende, spröde Masse erhalten.

Die zweite Darstellung des Ononids aus der Hauhechelwurzel ist ganz analog der Darstellung des Glycyrrhizins aus der Süssholzwurzel. Die wässerige filtrierte Abkochung von 6 Kilo grob zerstossener Hauhechelwurzel wurden nach und nach mit einer essigsauren Bleilösung versetzt, es entstand sofort ein bräunlich gefärbter voluminöser Niederschlag von einer Ononid-Bleiverbindung; letzterer wurde so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine ganz schwache Reaktion auf Blei gab, dann in wenig destilliertem Wasser verteilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Um eine vollständige Trennung des Schwefelbleis vom Ononid zu erhalten, kocht man die Flüssigkeit nach Einleiten des Schwefelwasserstoffes einige Male auf. Hierauf wurde das Schwefelblei abfiltriert, das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand so oft in absolutem Alkohol gelöst, bis das beim Verdunsten des Alkohols bleibende Ononid sich völlig löslich darin zeigte. Das auf diesem Wege dargestellte Ononid wurde erst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator fest und spröde, war etwas dunkler gefärbt und besass einen starken angenehmen Geruch. Im übrigen verhielt es sich genau ebenso, wie das auf die erste Art dargestellte Präparat. Ich versuchte nun das auf die eine oder andere Art hergestellte Ononid durch Digerieren seiner alkoholischen Lösung mit frisch geglühter chemisch reiner Tierkohle farblos zu erhalten, doch ohne Erfolg.

Ebenso erfolglos war ein Versuch, durch Lösen des Ononids in wenig heissem Eisessig beim Erkalten desselben krystallinische Abscheidungen zu erhalten.

Das Ononid ist in kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht, wenn dieses nur schwach alkoholisch ist; ferner löst es sich leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die wässerige Lösung reagiert sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Essigsaures Blei erzeugt darin einen weissen flockigen, salpetersaures Silber einen grauen, Quecksilberchlorid einen schmutzig weissen Niederschlag etc.

Das Ononid erwies sich als stickstofffrei, wovon ich mich durch folgenden Versuch überzeugt hatte: Eine kleine Menge der Substanz wurde mit metallischem Kalium erhitzt, die entstandene Kohle mit Wasser ausgelaugt, abfiltriert, Filtrat mit einer eisenoxydhaltigen Eisenoxydulsulfatlösung versetzt und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht sofort ein blauer Niederschlag von Ferrid-Ferrocyanür.

Die Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Analyse I.

0,2537 g Substanz gaben 0,5524 g Kohlensäure, 0,1594 g Wasser = 59,36 % C, 6,97 % H.

Analyse II.

0,2736 g Substanz gaben 0,598 g Kohlensäure, 0,166 g Wasser = 59,57 % C, 6,72 % H.

Die aus dem Mittel berechnete Formel $C_{19}H_{26}O_8$

verlangt:	gefunden als Mittel:
59,68 % C	59,46 % C
6,80 % H	6,84 % H.

Die schon von Hlasiwetz berechnete Formel $C_{18}H_{22}O_8$ verlangt: 59,01 % C, 6,01 % H und weicht demnach etwas von der von mir gefundenen Formel ab, was seinen Grund in der verschiedenen Darstellungsweise haben mag.

Für die weitere Untersuchung des Ononids und zur Bekräftigung der für dasselbe aufgestellten Formel hielt ich einen Spaltungsversuch eventuell eine Untersuchung seiner Spaltungsprodukte für meine nächste Aufgabe. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramm des Ononids sehr fein mit Wasser angerührt und hierauf mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter Ergänzung des sich verdampfenden Wassers gekocht. Eine möglichst feine Verteilung des Ononids ist unbedingt notwendig, da die Spaltung bei grösseren Partikeln äusserst langsam oder trotz langen Kochens gar nicht erfolgt. Nach längerem Kochen

verändert sich das Ononid zu einer dunkelbraun gefärbten zähen Masse. Letztere wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Auflösen in absolutem Alkohol, Versetzen der alkoholischen Lösung mit kleinen Mengen Aether und wieder Verdampfen des Alkohols und Aethers gereinigt und hierauf analysiert.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

Analyse I.

0,175 g Substanz gaben 0,4202 g Kohlensäure, 0,1222 g Wasser = 65,48 % C, 7,71 % H.

Analyse II.

0,195 g Substanz gaben 0,4678 g Kohlensäure, 0,1335 g Wasser = 65,38 % C, 7,60 % H.

Die aus dem Mittel berechnete Formel $C_{13}H_{18}O_4$

verlangt:	gefunden als Mittel:
65,54 % C	65,43 % C
7,56 % H	7,65 % H.

Der Zucker, welcher bei der Spaltung in der Flüssigkeit gelöst blieb, wurde durch Filtrieren der Lösung, Neutralisieren des Filtrates mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen desselben, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol in der Wärme und Verdunsten des letzteren erhalten. Zum Teil schied er sich krystallinisch aus, anderen Teils bildete er einen fade süss schmeckenden Syrup. Die Krystalle, welche sich an den Wandungen des Gefässes festgesetzt hatten, bestanden aus feinen, in Warzen gruppierten Prismen. Der Zucker reduzierte Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, mit Hefe versetzt ging er in kurzer Zeit in Gährung über. Seine Krystallform und seine Eigenschaften liessen auf Traubenzucker schliessen, leider stand mir nicht genug Material zur Verfügung, um damit Elementaranalysen ausführen zu können.

Die Spaltung des Ononids geht demnach nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{19}H_{26}O_8 + 2\,H_2O = C_{13}H_{18}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Für die Richtigkeit dieser Formel sprach auch noch die von mir ausgeführte quantitative Bestimmung des Zuckers. Letztere wurde nach Soxhlet-Allihn gewichtsanalytisch ausgeführt:

Analyse I.

0,05 g Substanz gaben 0,0423 g Kupfer.

Analyse II.

0,05 g Substanz gaben 0,0424 g Kupfer.

Analyse III.

0,05 g Substanz gaben 0,0423 g Kupfer.

Da nun 0,0423 g Kupfer nach den Allihn'schen Tabellen 0,0219 g Traubenzucker entsprechen, so erhielt man durch Spaltung des Ononids mit Säuren 43,8 % Traubenzucker. Das harzartige Spaltungsprodukt des Ononids besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Glycyrretin des Spaltungskörpers von Glycyrrhizin. Es ist ein amorpher, spröder, stark bitter kratzend schmeckender Körper, welcher sich schwer in kaltem Wasser, leicht in mit etwas Alkali versetztem Wasser und in Alkohol löst. Ein Versuch, durch Schmelzen des Körpers mit Aetzkali krystallinische Zersetzungsprodukte zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Behufs dieses wurde der Glycyrretin ähnliche Körper mit der 4 bis 5 fachen Menge Aetzkali geschmolzen, die erkaltete Schmelze in Schwefelsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt.

Aus vorstehend mitgeteilten physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften des Ononids kann mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden, dass dasselbe zu dem Glycyrrhizin der Süssholzwurzel in enger Verwandtschaft steht resp. identisch mit demselben ist; mit vollständiger Ueberzeugung Obiges zu behaupten ist nicht möglich, da die Untersuchungen des Glycyrrhizins zu sehr verschiedene Resultate ergeben haben. So hält Habermann es für stickstoffhaltig, dagegen Gorup-Besanez, Vogel, Raussin nicht. Lade erhielt für seine elementare Zusammensetzung die Formel $C_{36}H_{24}O_{14}$,

Vogel $C_{16}H_{12}O_6$,
Gorup-Besanez $C_{48}H_{36}O_{18}$,
Habermann $C_{22}H_{23}NO_9$ etc.

Bei der Darstellung des sogen. Onocerins wurde aus den alkoholischen Auszügen mit Sicherheit noch Rohrzucker isoliert.

Nach 5 bis 6 wöchentlichem Stehen des vom Onocerin befreiten alkoholischen Auszuges hatte sich nämlich aus demselben ein krystallinischer Körper abgeschieden, welcher mit Alkohol gewaschen, hierauf in heissem Alkohol gelöst sich daraus in grossen monoklinen Prismen abschied. Der Schmelzpunkt derselben war 160° C. Auf Platinblech erhitzt schmolzen sie zuerst, dann nahmen sie eine braune Farbe an, blähten sich auf unter Verbreitung von Caramelgeruch und nach stärkerem Erhitzen blieb eine sehr voluminöse Kohle zurück. Die Krystalle waren von sehr süssem Geschmack und lösten sich in allen Verhältnissen in Wasser; auf ihre optische Aktivität untersucht fand ich, dass ihre wässerige Lösung die Polarisationsebene nach rechts ablenkte und ihr spezifisches Drehungsvermögen bei 20° 64,1° betrug.

Mit Phenylhydrazinlösung erwärmt, schied sich erst nach Verlauf von einer ½ Stunde eine krystallinische gelbe Verbindung aus. Fehling'sche Lösung wurde erst nach Invertierung einer wässerigen Lösung der Krystalle mittels verdünnter Salzsäure reduziert. Nachdem ich so die Eigenschaften des krystallinischen Körpers erörtert hatte, ging ich zur Elementaranalyse über, welche folgende Resultate ergab:

Analyse I.

0,28 g Substanz gaben 0,4285 g Kohlensäure, 0,1685 g Wasser = 41,71 % C, 6,67 % H.

Analyse II.

0,28025 g Substanz gaben 0,4338 g Kohlensäure, 0,17125 g Wasser = 42,10 % C, 6,77 % H.

Analyse III.

0,2183 g Substanz gaben 0,3377 g Kohlensäure, 0,132 g Wasser = 42,18 % C, 6,68 % H.

Die aus dem Mittel berechnete Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$

verlangt:	gefunden als Mittel:
42,10 % C	41,49 % C
6,43 % H	6,7 % H.

Vorstehende Untersuchungen haben als Beitrag zur weiteren chemischen Kenntnis der Bestandteile der Hauhechelwurzel Folgendes ergeben:

Ausser dem schon bekannten und näher untersuchten Glykosid Ononin, ein mit Ononid bezeichnetes Glykosid von der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_8$, welches in ganz naher Beziehung zum Glykosid Glycyrrhizin der Süssholzwurzel steht, höchst wahrscheinlich mit demselben identisch ist.

Endlich die interessante Thatsache, dass die trockene Wurzel etwa 2 % Rohrzucker enthält.